



特許願

(昭和49年8月2日)

特許庁長官 大蔵英矩 殿

1. 発明の名称

圆形燃素剤組成物

2. 発明者

住所(店番) 福岡県北九州市若松区赤坂町17番10号

氏名 國生義信(姓か名)

3. 特許出願人

住所(店番) 東京都千代田区丸の内二丁目1番2号

名前(氏名) (004) 旭硝子株式会社

代表者 山下秀明

4. 代理人

住所 東京新宿区西久保横川町6番地5号

第二尚田ビル 電話(03) 3894-8

氏名 助理士(刀70) 内田 明 (姓か名)

19-055016

明細書

1. 発明の名称 圓形燃素剤組成物

2. 特許請求の範囲

低沸点燃素剤、高沸点燃素剤、粉末状燃素剤およびガス化剤を含むことを特徴とする圓形燃素剤組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は圓形の燃素剤組成物に関するものであります。特に、土壤燃素用の取り扱いの容易な圓形の燃素剤組成物に関するものである。

燃素剤は、殺虫・殺菌・殺草等の目的のため、広く使用され、特に、農作物の栽培場内の害虫・土壤内の雑草の撲滅の目的に使用される。燃素剤は使用時はガス状であり、この状態保持等では紙状あるいは圧縮ガス状である。通常は瓶に保管され、液あるいはガス状で存在している。使用時にはこれをガス化し、とのガスを一定時間以上一定時間保持して、殺虫・殺菌・殺草を行う。

従来、土壤の燃素について、効率的を重視

① 日本国特許庁

公開特許公報

⑪ 特開昭 51-19133

⑫ 公開日 昭51.(1976)2.16

⑬ 特願昭 49-88016

⑭ 出願日 昭49.(1974)8.2

審査請求 未請求 (全4頁)

序内整理番号

7167 49

7167 49

⑯ 日本分類

39 F81

30 F4

⑰ Int.CI?

A01N 71/04

A01N 17/02

方法が知られていないかつた。従来行なわれていた方法は、地面をビニルフィルム等で覆い、この中に燃素剤ガスを導入するか、あるいは、高沸点の燃素剤を土壤内に注入する方法しかなかつた。前者の方法によれば、燃素ガスは土壤の表面の層には浸透するが、土壤の深部に浸透させることは困難である。また、表面の覆いが必須であること、覆いを取り除いた後のガスの逃散が適やかで不経済であること等の欠点を有している。後者の場合は、注入のために特別の注入装置が必要であること、常温でガス状の燃素剤は使用が困難であること、注入には多くの手間と時間を必要とすること等の欠点を有していた。

これらの問題の解決には、燃素剤を固形化することが有利である。即ち、圓形の燃素剤を任意の形状に埋め込み、この燃素剤が土中で徐々にあるいは速やかにガス化し、土壤を燃素することができれば、上記の欠点をすべて解消し、しかも常温で固形できるということである。

いが初めて容易である。このため、本発明者は、従来の堆肥剤を固形化するため種々の研究検討を行つた結果、次のような堆肥剤組成物を見い出した。即ち、本発明は低沸点堆肥剤、高沸点堆肥剤、粉末状強着剤およびグル化剤を含むことを特徴とする固形堆肥剤組成物である。

本発明の組成物は安定なゲル状固体物であり、常温で高沸点堆肥剤は効驗、低沸点堆肥剤も気化することなく、数ヶ月以上保存しうる。本組成物を土壤中に投入すると、粉末状堆肥剤に吸着されている堆肥剤が土壤中の水分により脱着される。この脱着は温和を反応であるため、堆肥剤は土壤中で徐々に拡散し、土壤を均一にしかも長期間保育できる。堆肥剤の土壤中の吸着を変えるには、投入量の調節や水分の調節によつて行なうことができる。また、堆肥剤間の調節も投入量の大きさの調節で行なうことができる。即ち、同一投入量であつても、小粒で投入すれば堆肥剤は速く気化し、大きな塊では小塊に比較して表面積が小さいので気化が遅い。

シリカゲル、セレンギュラーシートなどがある。その中でも、シリカゲル・アルミノシリケート活性剤が有効であり、特にシリカゲルは吸着性能が高く有効である。また、シリカゲルに親油化処理を行つたものは、特に、本発明の吸着剤として有効である。

シリカゲルの処理は、シリカゲル中にアルキル基などの親油性基を導入することにより行なわれる。シリカゲル中に含まれるシラノール基は、アルコールや有機酸と反応してエステルとなることができる。アルキル基がシリカゲル表面に反応するとシリカゲル表面は極性が減少して親油性が増大する。また、シリカゲルの親油化処理としてはその他の有機ケイ素化合物処理あるいはアソ化水素処理などがある。

シリカゲルをアルコールでエステル化する方法は、 $\Delta 80$ ℃などの酸性触媒、苛性カリなどのアルカリおよび必要により臭化アルミニウムなどの吸着性ハロゲン基を含む有機化合物を含有するアルコール中にシリカゲルの懸液を加え、加熱下

特開昭51-19138 図

低沸点堆肥剤としては、沸点が50℃以下の堆肥剤であり、臭化メチル、エチレンオキシド、ホスグンなどがある。特に臭化メチルは沸点が低く、人体等に対する毒性が低く、しかも殺虫殺菌効果が大きいなどの理由により、最も好ましい低沸点堆肥剤である。高沸点堆肥剤としては、沸点が50℃以上の堆肥剤であり、たとえば、BDB（二臭化エタン）、クロルビタリン、D-D（二塩化プロピレン、二塩化プロパン、その他の成膜能の多塩化炭化水素混合物）、オクタカルブロマイド、アリルブロマイド、プロパガルブロマイドなどがある。特に、BDBは毒性が低く、殺虫殺菌効果が大きく、臭化メチルと組み合わせて特に有効性を発揮する。

粉末状強着剤としては、表面積の大きい多孔質物質であり、低沸点堆肥剤に対する吸着能力が高く蒸気圧降下作用の大きいものが好ましい。特に、親油性の高い強着剤あるいは、親油化処理を行つた強着剤が好ましい。強着剤としては、シリカゲル、アルミノシリケート、活性炭、ア

セ反応させてシリカゲルをエステル化する。得られた酸を乾燥することにより強油性の向上した粉末シリカゲルを得ることができる。

グル化剤としては、無機あるいはその他の用途に通常使用される陰イオン界面活性剤等のグル化剤が使用できる。特に、ステアリン酸、ナフテン酸、ヘキサン酸などの有機酸類の金属塩からなる金属石ケン類が有効である。

本発明の組成物には、さらに種々の添加剤を加えることができる。特に農薬としての補助剤、たとえば、分散剤、溶媒、希釈剤、增量剤、界面活性剤等を選択的に選用することができる。また、必要により農薬補助剤以外の補助剤も加えることができる。農薬補助剤として、特に、分散剤と西藻とは必要とされる場合が多い。分散剤としては、陽イオン界面活性剤が有効であり、フォスファーラム塩、第四アンモニウム塩、アミン塩、ビリジニウム塩、スルホニウム塩などをが有効であり、特にフォスファーラム塩や第四アンモニウム塩が適当である。界面としては脂肪

熱硬化水素、芳香族炭化水素あるいはこれらの誘導体などの揮発剤を溶解しうる溶媒であり、たとえば、ケロシン、灯油、ベンゼン、トルエン、キシレンを多くものが使用可能である。

本発明組成物中の各成分の割合は特に規定されるものではない。しかし、好ましくは、粉末吸着剤／低沸点揮発剤の重量比は 1.5 以上、特に 1.0 以上であるのが良い。たとえば、環氧化処理された粉末シリカと臭化メチルを使用する場合、粉末シリカ／臭化メチルの重量比は約 1.5 以上が好ましい。その理由は、粉末シリカ／臭化メチルの重量比が 1.5 ~ 2.0 において、本発明組成物の蒸気圧が急激に低下するからである。即ち、重量比 1.0 において 1.5 ~ 2.0 の圧力を有するものが 2.0 において、約 3.0 ~ 4.0 の圧力に低下する。その他の成分の割合についても、4 成分の割合は低沸点揮発剤 : ~ 2.0 重量ずつ、特に 3 ~ 1.5 重量ずつ、高沸点揮発剤 2.0 ~ 6.0 重量ずつ、好ましくは 3.0 ~ 7.0 重量ずつ、吸着剤 3 ~ 4.0 重量ずつ、好ましくは 1.0 ~ 3.0

の丸皿フラスコに取り、80 ~ 85 度で 10 時間反応させた。反応液を涙過し、風乾後、110 度 3 時間乾燥し、さらに 140 ~ 160 度で 2 時間活性化して、シリカゲルのブチルエステルが得られた。

| | |
|----------------------|--------|
| ② 粉末シリカゲル(200 メッシュ下) | 5.0 g |
| エチレングリコール | 2.0 ml |
| エチレンブロムヒドリン | 3 ml |
| 無水塩化アルミニウム | 0.5 g |
| 固体活性カリ | 1.2 g |

以上の組成を 1 と同様に反応させて、シリカゲルのエチレングリコールエステルが得られた。

このようなエステル化による環氧化処理には種々の方法あるいは多価アルコールを使用しうる。触媒はルイス酸などの酸性触媒、アルカリとしてはアルカリ金属またはアルカリ土類金属の酸化物あるいは水酸化物が使用される。反応性ハロゲン化合物有化合物は、必ずしも必要ではないが、その添加により反応が促進される。これらには、臭化ブチルのようなハロゲン化臭化

(特開昭51-19133(3))

重量ずつ、ゲル化剤を 1 ~ 1.5 重量ずつ、好ましくは 0.5 ~ 1.0 重量ずつの組成が適当である(但し、4 成分以外の成分がある場合はそれを除いた割合)。

以上の説明のように、本発明の固形遮蒸剤は、低い蒸気圧を有する安定な遮蒸剤であり、特に土壤の供給に適している。しかも、殺虫殺菌成分として、従来使用されてきたものののみを使用するため、安全性などの性質も従来のものに比較して劣るものではない。以下に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

実施例 1

(シリカゲルの処理)

| | |
|----------------------|--------|
| ▲ 粉末シリカゲル(200 メッシュ下) | 5.0 g |
| ブチノール | 2.0 ml |
| 臭化ブチル | 3 ml |
| 無水塩化アルミニウム | 0.5 g |
| 固体活性カリ | 1.2 g |

以上の組成物を濃縮コンデンサー付 500 ml

水素、エチレンブロムヒドリンのようなハロゲンと酸素を含む炭化水素等種々のものを使用しうる。ハロゲンとしては特に臭素が好ましいが塩素あるいはヨウ素も使用できる。

以下の実施例は 1 に示したシリカゲルのブチルエステルを用いて行なわれたものである。

(固形遮蒸剤の製造)

| | |
|--------------------------------|--------|
| 臭化メチル | 8.0 ml |
| EDB | 5.6 g |
| 親油性粉末シリカ | 1.3 g |
| 2-エカルヘキサン酸アルミニウム 2.0 (ゲル化剤) | |
| ベンゼン | 1.0 g |
| 亜リン酸トリメチル 2.5 (分散剤) | |

上記組成割合で、まず臭化メチル、EDB、ベンゼンおよび亜リン酸トリメチルを混合し、その中に環氧化処理した粉末シリカとゲル化剤を添加した。この組成物は直ちにゲル化し、数ヶ月を経ても変化しませぬ。また、この組成物の蒸気圧は約 1 ml/g であつた。

実施例 2 および 3

| | 実施例 2 | 実施例 3 |
|-----------------|----------|---------|
| 臭化メチル | 91.5 wt% | 105 wt% |
| ZDB | 16.5 % | 23.0 % |
| 親油性粉末シリカ | 22.0 % | 12.5 % |
| 2-エチルヘキソ酸アルミニウム | 4.0 % | 5.5 % |
| クロシン | 43.7 % | 35.0 % |
| 重合性トリメチル | - % | 1.5 % |

実施例 1 と同様の方法で、圓形蒸発皿を製造した。この蒸発皿は、外気温 24 ~ 25 ℃においても、臭化メチルが蒸散する程度は少く、大抵その 1 ヶ月後の残存率は 65 ~ 75 % であつた。また、これらの蒸気圧は実施例 1 で 30.0 = 8g、実施例 3 で 55.0 = 8g であつた。

実施例 4

臭化メチル 93.8 wt%、ブチルグロマイド 6.2 wt%、親油性粉末シリカ 1.0 wt% および 2-エチルヘキソ酸アルミニウム 2.5 wt% を混

合してゲル化した固形蒸発皿を製造した。この蒸発皿は樹脂を使用しないため、実施例 1 ~ 3 に比較してより堅いゲルとなつた。ただし、樹脂がをいため蒸気圧は約 7.5 cm Hg であつた。

比較例

臭化メチル 1.70 wt%，ZDB 24.5 wt%，ケロシン 62.5 wt% よりなる組成物を製造した。この組成物は液状であり、その蒸気圧は約 8.0 cm Hg であつた。また、臭化メチル単独の蒸気圧は 123.4 cm Hg である。

ただし、これらの蒸気圧の測定に実施例も含めては、温度 23 ℃において、内容積 1607 ml の丸底フラスコに試料を約 1.0 g 取り固定したものである。

代理人 内田 明一
代理人 萩原亮一

5. 附属文書の目録

- (1) 明細書 1通
 └─
 (2) 委任状 1通

6. 前記以外の発明者、および代理人

- (1) 発明者
 住所 福岡県北九州市若松区原町 12-1-11
 氏名 豊巻 寛子
 (2) 代理人
 住所 東京都港区芝西久保桜川町 6 番地 5号
 姓二周田ビル
 氏名 弁理士(7204) 鶴原 充一